

**DERWENT-ACC-NO: 1987-075772**

**DERWENT-WEEK: 198711**

**COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD**

**TITLE: Polypropylene resin foamed pipe mfr. - comprises  
simultaneously  
extruding molten polypropylene series polymer with molten  
non-foamable  
thermoplastic polymer**

**PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM IND KK[SUMO]**

**PRIORITY-DATA: 1985JP-0169556 (July 30, 1985)**

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>	<b>PAGES</b>
<b>MAIN-IPC</b>			
<b>JP 62028222 A</b>	<b>February 6, 1987</b>	<b>N/A</b>	<b>006</b>
<b>N/A</b>			

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>
<b>APPL-DATE</b>		
<b>JP62028222A</b>	<b>N/A</b>	<b>1985JP-0169556</b>
<b>1985</b>		<b>July 30,</b>

**INT-CL (IPC): B29C047/06; B29K023/00 ; B29K105/04 ;  
B29L009/00 ;  
B29L023/22**

**ABSTRACTED-PUB-NO: JP62028222A**

**BASIC-ABSTRACT: A molten polypropylene series polymer.  
uniformly contg. a**

**volatile foaming agent, and a molten non-foamable thermoplastic polymer are simultaneously extruded through a slit, formed with an annular cross section.**

**As the flow of the molten non- thermoplastic polymer joins with the tubular flow of the molten polypropylene uniformly along the whole inner surface periphery and the whole outer surface periphery, the pipe is provided on its inner and outer surfaces with a smooth skin layer.**

**USE/ADVANTAGE - Prodn. of a polypropylene series resin foamed pipe, having good heat insulation property. Simple process stretch through high-grade foaming employs normal non-crosslinking extrusion foam moulding. Provides a polypropylene series resin foamed pipe, provided on its inner surface with a smooth and dense skin layer, enabling mfr. with good size precision.**

**CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3**

**TITLE-TERMS:**

**POLYPROPYLENE RESIN FOAM PIPE MANUFACTURE COMPRISE  
SIMULTANEOUS EXTRUDE MOLTEN  
POLYPROPYLENE SERIES POLYMER MOLTEN NON FOAM  
THERMOPLASTIC POLYMER**

**DERWENT-CLASS: A17 A32**

**CPI-CODES: A04-G03C; A08-B04; A11-B06B; A11-B07B; A12-H02A;  
A12-S04A2;**

**POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:**

**Key Serials: 0229 0248 2306 2421 2431 2437 2445 2446 3234**

**3237 3241 2534 2536**

**2661 2665 2726 2832**

**Multipunch Codes: 014 03- 041 046 050 415 431 437 443 448 449**

**450 477 489 491**

**50& 54& 57& 575 597 602 604 606 617 674 688 720**

**SECONDARY-ACC-NO:**

**CPI Secondary Accession Numbers: C1987-031640**

**CLIPPEDIMAGE= JP362028222A**

**PAT-NO: JP362028222A**

**DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62028222 A**

**TITLE: MANUFACTURE OF POLYPROPYLENE-BASED RESIN  
EXPANDED PIPE**

**PUBN-DATE: February 6, 1987**

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME**

**SAKAKURA, KAZUAKI**

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME**

**SUMITOMO CHEM CO LTD**

**COUNTRY**

**N/A**

**APPL-NO: JP60169556**

**APPL-DATE: July 30, 1985**

**INT-CL (IPC): B29C047/06;B29C047/26**

**US-CL-CURRENT: 156/148,264/45.9 ,264/54 ,442/108 ,442/FOR.166**

**ABSTRACT:**

**PURPOSE: To manufacture an expanded pipe with smooth skin  
layers on both its  
inner and outer surfaces with a simple process by the one shot  
by a method  
wherein non-expandable thermoplastic polymer is laminated onto**

**both the inner  
and outer surfaces of expandable molding material by  
coextrusion and is then  
expanded.**

**CONSTITUTION: Volatile expanding agent containing  
polypropylene-based polymer  
is kneaded with an extruder 1 and sent into the expandable  
polymer channel 10  
of a pipe die 4. On the other hand, at the same time,  
non-expandable  
thermoplastic polymer for inner layer is sent by an extruder 2  
through a  
channel 11 to an annular slit for inner layer resin 14 and  
non-expandable  
thermoplastic polymer for outer layer is sent by an extruder 3  
through a  
channel 12 to an annular slit for outer layer resin 15. The three  
above-mentioned polymers are laminated to one another into  
three layers so as  
to form a triple structure and extruded as they are laminated  
through an  
annular slit 13 in the atmospheric pressure in the form of a  
tubular body.  
Expandable polypropylene 16 in the tubular body with triple  
structure extruded  
in the atmosphere expands itself and at the same time smooth  
skin layers 17 and  
18 are formed onto the inner and outer surface of the tubular  
body.**

**COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio**

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-28222

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)2月6日

B 29 C 47/06

6653-4F

47/26

6653-4F

// B 29 K 23:00

105:04

B 29 L 9:00

4F

4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

23:22

⑭ 発明の名称 ポリプロピレン系樹脂発泡パイプの製造方法

⑮ 特 願 昭60-169556

⑯ 出 願 昭60(1985)7月30日

⑰ 発 明 者 坂 倉 和 明 高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

⑱ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑲ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリプロピレン系樹脂発泡パイプの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 揮発性発泡剤を均一に含有する溶融ポリプロピレン系重合体よりなる管状の流れの内面全周と外面全周に一樣に沿って溶融非発泡性熱可塑性重合体の流れを合流せしめつつ、両重合体を同時に横断面形状環状のスリットより管状に押出し、発泡成形することを特徴とする内面と外面に滑らかなスキン層を有するポリプロピレン系樹脂発泡パイプの製造方法。
- (2) 内面スキン層を形成する非発泡性熱可塑性重合体が銅害防止剤を含有し、外面スキン層を形成する非発泡性熱可塑性重合体が耐候剤を含有したものである特許請求の範囲第1項記載のポリプロピレン系樹脂発泡パイプの製造方法。
- (8) 非発泡性熱可塑性重合体が揮発性発泡剤を含有するポリプロピレン系重合体の融点より

も低い融点を有するものである特許請求の範囲第1項または第2項記載のポリプロピレン系樹脂発泡パイプの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はポリプロピレン系樹脂発泡パイプの製造方法に関する。更に詳しくは内面全体および外面全体に熱可塑性樹脂よりなる滑らかなスキン層を有するポリプロピレン系樹脂発泡パイプの製造方法に関するものである。

本発明者等は給湯配管やヒートポンプタイプエアコンの熱媒配管等の断熱・保温用に多用されているポリプロピレン系樹脂発泡パイプの新規な製法としてポリプロピレン系重合体と核成形剤とを押出機に供給し、溶融可塑化させ、次いで押出機のシリンダ部へ揮発性発泡剤を供給して均一に混練した後、低圧槽へ管状に押し出し、発泡せしめつつ冷却固化して発泡パイプを得る無架橋押出成形法を開発した。そして、その発泡パイプの内面不良現象を解消し、滑らかな内面を得るため、すでに特願昭58-26786に

て揮発性発泡剤を均一に含有する溶融ポリプロピレン系重合体よりなる管状の流れの内面全周に一樣に沿って溶融非発泡性熱可塑性重合体の流れを合流せしめつつ、両重合体を同時に横断面形状環状のスリットより管状に押出し、発泡成形することを特徴とする内面に緻密なスキン層を有するポリプロピレン系樹脂発泡パイプの製造方法について発明し出願しているが、本願は前記発明をさらに改良することを目的とした発明である。すなわち、前記発明により内面の滑らかな発泡パイプが得られるようになったが、その結果、内面と外面の冷却速度に差異が生じ、発泡の際のバランスがくずれ、変形、外面の肌荒れが目立つようになった。

この外面の肌荒れはダイス壁面における剪断と押出発泡時の急激な膨張によるスキン層の破壊が原因で押出成形条件の調整のみで解決することができなかった。

そこで、本発明者らは加工安定性の向上、外面肌荒れの解消を目的に発泡パイプの内面と外

面の均質化を図るため外面にも内面と同様に非発泡性熱可塑性重合体を押出し積層する方法を見出した。

すなわち本発明は、揮発性発泡剤を均一に含有する溶融ポリプロピレン系重合体よりなる管状の流れの内面全周と外面全周に一樣に沿って溶融非発泡性熱可塑性重合体の流れを合流せしめつつ、両重合体を同時に横断面形状環状スリットより管状に押出し、発泡成形することを特徴とする内面と外面に滑らかなスキン層を有するポリプロピレン系樹脂発泡パイプの製造法である。

この発明により、押出発泡時の内面と外面の冷却速度がバランスし、加工安定性が大幅に向上するとともに真円度が高く外面の滑らかな発泡パイプが得られるようになった。

本発明方法に用いられるポリプロピレン系重合体は、例えば、アイソタクチックポリプロピレン、エチレン-プロピレンブロック共重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体、および上記ポリプロピレン系重合体の2種以上

の混合物等がある。この他にポリプロピレンを主成分とする範囲で上記ポリプロピレン系重合体に相溶性のある高分子物質、例えば高・低密度ポリエチレン、ポリブテン-1、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレングム、スチレン-ブタジエングム、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、アイオノマー等が単独あるいは2種以上のブレンドとして混合されていてもよい。

上記ポリプロピレン系重合体に含有される揮発性発泡剤としては、例えば、ペンタン、ブタン、プロパン等の脂肪族炭化水素類、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロフルオロエタン、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、ジフルオロテトラフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素類等がある。

ポリプロピレン系樹脂発泡パイプの内面と外面に滑らかなスキン層を形成する非発泡性熱可塑性重合体は、例えば、ポリプロピレン、高密

度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、<sup>低</sup>低圧法低密度ポリエチレン、ポリブデン-1、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー等であるが、隣接する発泡層の発泡加工性及び発泡層との接着性等の点で該非発泡性熱可塑性重合体の融点は、揮発性発泡剤含有ポリプロピレン系重合体の融点よりも低いことが好ましい。

なお、内面と外面のスキン層の内厚はポリプロピレン系樹脂発泡パイプのスキン層が平滑になる範囲で任意に調整できるが、通常約1mm以下であり、特に薄いスキン層を得る場合には、溶融時に隣接発泡層の発泡膨脹によく追従し且つ適宜に大きい表面張力を有するよう、溶融伸びの大なる重合体を選択適用する配慮が払われるべきである。

更に、本発明方法によってポリプロピレン系樹脂発泡パイプの内面にスキン層を形成させる非発泡性熱可塑性重合体として、置換ヒドラジン類、酸アミド類、芳香族アミン類、トリアゾール類、テトラゾール類よりなる群から選ばれ

た少なくとも1つの銅害防止剤を添加したポリプロピレン系重合体、高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、低圧法低密度ポリエチレン、ポリブテン-1等のポリオレフィン類を用いると、ポリプロピレン系樹脂発泡パイプを銅管に被覆した際に発生する一般に銅害と呼ばれている樹脂の劣化、すなわち銅接触部分の接触酸化による樹脂の著しい劣化を防止することができ、一方外面にスキン層を形成させる非発泡性熱可塑性重合体として、ヒドロキシベンゾフェノン系、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシベンゾトリアゾール系、アクリルニトリル系、ニッケル錯体系、等よりなる群から選ばれた少なくとも1つ以上の紫外線吸収剤を添加したポリプロピレン系重合体、高密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、低圧法低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリブテン-1等のポリオレフィン類を用いるとポリプロピレン系樹脂発泡パイプの耐候性が著しく向上する。

部材により、発泡性樹脂流路(10)、非発泡性樹脂流路(11)、(12)および内層用環状スリット(14)外層用環状スリット(15)、発泡パイプ押出用環状スリット(18)が形成されている。

次に上記パイプ押出成形機を用いて本発明方法を実施する場合の態様について説明する。

まず、揮発性発泡剤を含有するポリプロピレン系重合体は発泡性重合体用押出機(1)により練捏され、発泡剤は均一に分散した上でパイプダイ(4)の発泡性重合体流路(10)に送り込まれ、管状の流れを形成する。一方、同時に内層用非発泡性熱可塑性重合体は押出機(2)より流路(11)を経て内層樹脂用環状スリット(14)に、また外層用非発泡性熱可塑性重合体は押出機(8)より流路(12)を経て外層樹脂用環状スリット(15)に送られる。

発泡剤含有ポリプロピレン系重合体の管状の流れの内面には、内層樹脂用環状スリット(14)から押出された内層用非発泡性熱可塑性重合体の横断面環状の流れが合流し、外面には、外層

本発明方法により8種の重合体を押し成形するには、8層押出用パイプダイス、すなわちアダプタやダイスに8以上の流体通路を有し、ダイス内で8種以上の熔融熱可塑性重合体を流れの軸に沿って隣接積層させ、単一の環状スリットより同時に押出す構造のパイプ押出成形機が好適に適用される。かかる押出成形機の1例を添付図面によって説明する。

第1図は本発明方法の実施に用いることのできるパイプ押出成形機の縦断面概要図である。同図において、夫々スクリーシャフトを内蔵したバレルよりなる、発泡性重合体用押出機(1)内層用非発泡性重合体用押出機(2)および外層用非発泡性重合体用押出機(8)は、それらの吐出口がそれぞれパイプダイ(4)に接続し、パイプダイ(4)の押出側には冷却用エアリング(5)が設けられている。

パイプダイ(4)は、ダイブロック(6)、マンドレル支持体(7)、マンドレル(8)、環状スリットリング(9)等の主要部材で構成されており、これらの

樹脂用環状スリット(15)から押出された外層用非発泡性熱可塑性重合体の横断面環状の流れが合流し、かくしてポリプロピレン系重合体の環状流の内面および外面全周に一様に沿って非発泡性熱可塑性重合体が積層された三重構造となり、そのまま環状スリット(18)から管状体として大気圧下へ押出される。

大気中に押出された三重構造の管状体は発泡性ポリプロピレン系重合体に含有されている揮発性発泡剤が瞬時に気化して発泡し、冷却用エアリング(5)より吹き付けられる冷媒の作用により冷却固化成形される。

かくして得られた高発泡パイプの縦断面図及び横断面図をそれぞれ第2図及び第8図に示す。これらの図において、非発泡性熱可塑性重合体は、高発泡パイプ(16)の内面と外面全周に一様に密着した状態で、緻密且つ滑かなスキン層(17)(18)を形成し、内周面、外周面における気孔露出、破裂等による面荒れは完全に防止されると共に、発泡層(16)とスキン層(17)(18)との



界面における投給効果も手伝って両者の強固な結合状態が得られる。又、冷却用エアリング(6)による冷却時期と作用とを適宜調節することにより、所望の寸法のパイプに精度良く成形することができる。

上述の如く本発明方法によれば通常の無架橋押出発泡成形法を適用して高度に発泡し、断熱保温性に極めて優れたポリプロピレン系樹脂発泡パイプを簡単な工程で一挙に取得することができ、経済的に有利であるのみならず、得られたポリプロピレン系樹脂発泡パイプはその内面に平滑・緻密なスキン層を具え、しかも、良好な寸法精度で製作し得るから、使用上の便益が高く、優れた商品価値を有するものである。

以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、これら実施例は例示的なものであり、本発明を限定するものではなく、又、本発明の範囲内で適宜に改変し得ることは云う迄もない。  
実施例 1

前記第1図に示した下記仕様のパイプ押出

一方、内層用非発泡性重合体押出機からは銅害防止剤としてチバガイギー社(Ciba-Geigy)製、商品名イルガノックス(Irganox)MD 1024〔化学名：N, N'-ビス(8-(8,5-ターシャリーブチル-4-ヒドロフェオキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン〕を0.5重量%添加したポリプロピレン系樹脂(融点148℃、メルトインデックス7 g/10分、比重0.90)の混練物(樹脂温度160℃)を1 kg/Hの吐出量で非発泡性重合体流路を通じて内層樹脂用環状流路に供給し、外層用非発泡性重合体押出機からは紫外線吸収剤として住友化学工業製、商品名スミゾーブ800〔化学名：2-(8'-ターブチル-2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール〕を0.8重量%添加した低密度ポリエチレン樹脂(メルトインデックス8.5 g/10分、比重0.92)の混練物(樹脂温度160℃)を1.8 kg/Hの吐出量で外層用非発泡性重合体流路を通じて

成形機を用いてポリプロピレン系樹脂発泡パイプの押出発泡成形を行なった。

発泡性重合体用押出機：

口径 90 mm, L/D = 40

非発泡性重合体用押出機：

口径 40 mm, L/D = 20

パイプダイ：

マンドレル口径 4 mm

スリットリング口径 9 mm

スリット幅 2.5 mm

内層樹脂用環状スリット幅 0.5 mm,

外層樹脂用環状スリット幅 0.5 mm,

エアリング：

口径 100 mm, スリット幅 1 mm

発泡性重合体用押出機からはトリクロロトリフルオロエタンを25重量%含有したポリプロピレン樹脂(融点165℃、メルトインデックス0.8 g/10分、比重0.91)の混練物(樹脂温度167℃)を2.5 kg/Hの吐出量でパイプダイの発泡性重合体流路に供給した。

外層樹脂用環状スリットに供給した。

そして、三者をダイス内で合流積層した後、環状スリットより大気圧下へ押し出し、内径15 mm、外径88 mmのパイプ状発泡体を得た。この発泡体は内面と外面に厚さ0.1 mmの滑かなスキン層を有し、密度0.028 g/cm<sup>3</sup>、平均気泡径0.7 mmで各種配管の断熱・保温用に好適であった。

更にこの発泡体を120℃のオイルが流れている銅管に被覆して銅接触による酸化劣化を観察したが、銅害防止処方がなされていないポリプロピレン系樹脂に見られる著しい劣化は認められなかった。

#### 実施例 2

実施例1と同一の装置を用いて、発泡性重合体用押出機からはトリクロロトリフルオロエタン80重量%とジクロロテトラフルオロエタン20重量%の混合発泡剤を28重量%含有したポリプロピレン樹脂(融点167℃、メルトインデックス0.5 g/10分、比重0.90)

の混練物(樹脂温度168℃)を80kg/Hの吐出量でパイプダイの発泡性重合体流路に供給した。一方、内層用非発泡性重合体用押出機からは、高密度ポリエチレン(融点185℃、メルトインデックス6g/10分、比重0.965)の混練物(樹脂温度165℃)を1.5kg/Hの吐出量で非発泡性重合体流路を通じ、内層樹脂用環状流路に供給し、外層用非発泡性重合体用押出機からは低密度ポリエチレン樹脂(メルトインデックス3.5g/10分、比重0.92)の混練物(樹脂温度165℃)を1.8kg/Hの吐出量で非発泡性重合体流路を通じ、外層樹脂用環状スリットに供給した。

そして、三者をダイス内で合流積層した後、環状スリットより大気圧下へ押出し、内径15mm、外径85mmのパイプ状発泡体を得た。

この発泡体は内面と外面の全周に亘って一様な厚さ0.12mmの滑かなスキン層を有し、密度0.082g/cm<sup>3</sup>、平均気泡径0.6mmで各種配管の断熱保温用に好適な発泡体であった。

劣化が認められた。

#### 比較例2

実施例2において、外層用非発泡性重合体用押出機からの低密度ポリエチレンの供給を停止し、内面のみにスキン層を有するパイプ状発泡体を得た。

この発泡体は内径17mm、外径39mm、密度0.028g/cm<sup>3</sup>、平均気泡径0.7mmで、内面全周に亘って厚さ0.12mmの滑かなスキン層を有していたが、パイプの外面は発泡体のスキン層が破れ肌荒れが発生し、外観が良好でなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施の態様を示す概要説明図、又、第2図及び第8図は本発明方法により得られる発泡パイプのそれぞれ縦断面図及び横断面図である。

- (1) ..... 発泡性重合体用押出機、
- (2) ..... 内層用非発泡性重合体用押出機、
- (3) ..... 外層用非発泡性重合体用押出機、

更に、該発泡体を120℃のオイルが流れている銅管に被覆して銅接触による酸化劣化を観察したが、銅管接触部が高密度ポリエチレンのスキン層であるため銅管防止処方がされていないポリプロピレン系樹脂に見られる著しい劣化は認められなかった。

#### 比較例1

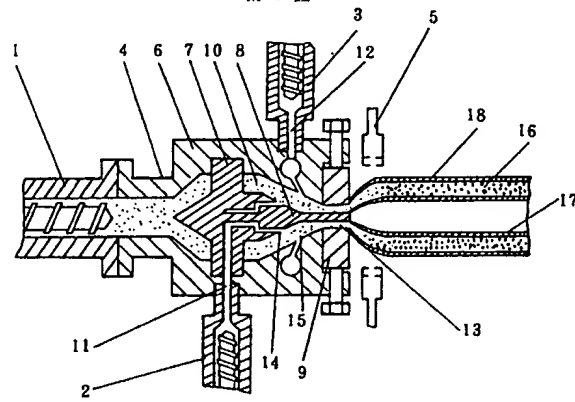
実施例2において、非発泡性重合体用押出機からの内層用高密度ポリエチレンおよび外層用低密度ポリエチレンの供給を停止し、ポリプロピレン系樹脂のみのパイプ状発泡体を得た。

このものは内径15mm、外径35mm、密度0.08g/cm<sup>3</sup>、平均気泡径0.7mmであったが、パイプ内面には気泡の破壊による凹陥部が、外面にはスキン層が破壊した肌荒れが多数発生した。

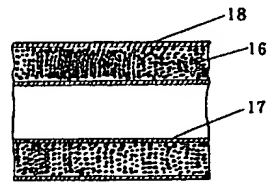
なお、この発泡体を120℃のオイルが流れている銅管に被覆して、銅接触による酸化劣化を観察したところ、銅管接触面に著しい

- (4) ..... パイプダイ、
- (5) ..... 冷却用エアリング、
- (6) ..... ダイブロック、
- (7) ..... マンドレル支持体、
- (8) ..... マンドレル、
- (9) ..... 環状スリットリング、
- (10) ..... 発泡性重合体流路、
- (11) ..... 内層用非発泡性重合体用流路、
- (12) ..... 外層用非発泡性重合体用流路、
- (13) ..... 環状スリット
- (14) ..... 内層樹脂用環状スリット
- (15) ..... 外層樹脂用環状スリット
- (16) ..... 高発泡パイプ
- (17) ..... スキン層(内面)
- (18) ..... スキン層(外面)

第 1 図



第 2 図



第 3 図

